

〈研究論文(學術)〉

2염기산 무수물에 의한 양모섬유의 아실화(II)

—아실화된 양모섬유의 성질을 중심으로—

신은주 · 박찬헌 · 최석철*

동아대학교 생활과학대학 의류학과

*부산대학교 가정대학 의류학과

(1996년 3월 16일 접수)

Acylation of Wool Keratin with Dibasic Acid Anhydrides(II)

—on properties of acylated wool—

Eun Joo Shin, Chan Hun Park and Suk Chul Choi*

Dept. of Clothing and Textiles, Dong-A Univ., Pusan, Korea

**Dept. of Clothing and Textiles, Pusan National Univ., Pusan, Korea*

(Received March 16, 1996)

Abstract—Wool yarns were treated in dimethylformamide solutions containing various concentrations of three dibasic acid anhydrides: succinic, itaconic, and phthalic anhydrides in various conditions.

The structural aspects of these dibasic acid anhydrides are different: succinic, itaconic, and phthalic acid anhydrides have saturated aliphatic ethylene, unsaturated aliphatic vinyl and aromatic phenyl one groups, respectively. The properties of acylated wool keratin are as follows: Decreasing amino group and increasing carboxyl group by acylation lowered the hydrophilic property, and then moisture regain, and decreased acid dye uptake and enhanced cationic dye uptake of wool keratin. In the case of phthalic acid anhydrides, in spite of lowest acyl content, the minimum of moisture regain was resulted from the bulk benzen ring, occupying much more voids on wool keratin molecules than other reagents.

Acid solubility was increased by the decrease of amino group and hydrogen bonding by acylation. Alkali solubility was also increased formation of new amide group on the side chain of keratin, which can be degraded easily by alkali. In the case of phthalic acid anhydride, the relative high solubility was resulted from the much higher molecular weight of dissolved fractions.

The surface of wool keratin was not damaged by treatment with any acylating agent.

1. 서 론

양모를 개질하기 위한 여러가지 연구가 진행되어 왔으나 양모의 인장강도, 표면특성등 고유물성이 다소 저하되었다⁶⁾. 그러나 양모섬유의 산무수물에 의한 아실화는 개질후에도 양모섬유의 기계적 특성과 표면특성이 손상되지 않은 것으로 알려져 있다^{7,8)}.

Caldwell 등⁹⁾은 양모를 1염기산 무수물 또는 2염기산 무수물로 처리할때 리신, 아르기닌의 아미노기와 히스티딘의 이미다졸기와의 반응에서 생성되는 N-아실화와 세린, 티로신등의 수산기와의 반응에서 생성되는 O-아실화를 제시한 바 있으며, 양모의 경우, 케라틴의 아미노기가 수산기보다 친핵성(nucleophile)이 크므로 N-아실화가 우선적으

로 일어난다고 보고하였다.

Tsukada 등⁸⁾은 양모를 이타콘산 무수물로 처리한 후, 아미노산 분석을 통하여 처리된 양모는 미처리 양모에 비하여 리신, 아르기닌, 히스티딘의 양이 줄어들었으며 양모에 대한 이타콘산 무수물의 반응메카니즘은 숙신산 무수물, 글루탈산 무수물 등과 같은 2염기산 무수물의 반응메카니즘과 유사하다고 보고하였다.

본 연구에서는 2염기산 무수물로서 두개의 카르복실기 사이에 포화지방족인 에틸렌기를 가진 숙신산 무수물(SA), 불포화비닐기를 함께 가진 이타콘산 무수물(IA), 방향족인 페닐렌기를 가진 프탈산 무수물(PA)과 같이 구조적 특성이 다른 3가지 2염기산 무수물로 아실화시켜, 구조적 특성에 따른 수분율, 염착량, 산·알칼리 용해도 및 표면 상태를 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

전보⁹⁾와 동일한 시료와 시약을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 아실화 반응

전보⁹⁾와 동일한 방법으로 아실화시켰다.

2.2.2 수분율 측정

105±2℃에서 2시간 동안 건조시킨 후 건조시료의 무게(W₀)를 측정하고, 이 시료를 표준상태에서 일주일 동안 방치한 후 시료의 무게(W)를 측정하여 다음식으로 수분율을 산출하였다.

$$\text{수분율}(\%) = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

2.2.3 염색방법 및 염착량 측정

산성염료인 Platin Red Green (C.I. Acid Red 183)과 캐티온 염료인 Cationic Malachite Green 으로 각각 액비 1:100으로 염욕을 만들어 100℃에서 60분간 염색하여 증류수로 수회 세척한 후 건조시켰다. 염색된 시료를 10% NaOH 수용액에 용해시킨 후 UV-Visible Spectrophotometer (CE

594, Cecil, England)로 흡광도를 측정하고, 미리 작성된 검량선을 이용하여 염착량을 구하였다.

2.2.4 산·알칼리 용해도 측정

시료를 각각 액비 1:100으로 5N HCl과 0.05N NaOH 수용액 속에서 65℃로 1시간 처리한 후 증류수로 수회 세척하였다. 105±2℃에서 2시간 건조시킨 시료의 처리전(W₀)과 후의 무게(W)를 측정하여 다음식으로 산·알칼리 용해도를 산출하였다.

$$\text{산·알칼리 용해도}(\%) = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

2.2.5 표면관찰

시료를 0.1mmHg에서 금으로 진공증착 시킨 후 SEM(35CF, Jeol, Japan)으로 시료표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수분율

각 아실화제의 처리조건 변화에 따른 수분율의 변화를 Fig. 1, 2 및 3에 나타내었다. 아실화제의 농도, 온도, 처리시간이 증가함에 따라 수분율이 감소하고 있으며, 그 경향은 전보⁹⁾에서 보고한 아실함량의 증가경향과 대체로 유사하게 나타났다. 원래 양모의 케라틴 분자는 주쇄에 -NH₂가 있고, 측쇄로 -OH, -NH₂ 등의 활성기들이 많아 물분자와 결합력이 커서 초기 흡수량이 많을 뿐만 아니라, 특히 비결정영역내의 이들 활성기의 역할이 커서 수분율이 크다고 알려져 있다¹⁰⁾. 수분율이 감소하는 것은 케라틴 분자의 아미노기에 아실화 반응이 일어나므로 친수성이 강한 -NH₂가 감소한 대신 -COOH가 생성되어 결과적으로 친수성이 감소할 뿐만 아니라, 아실화제들이 케라틴 분자간의 공간을 차지하여 수분이 침투할 수 있는 공간이 감소되었기 때문으로 생각된다. 다만 IA 경우, 수분율의 감소가 적은 것은 이타콘산의 흡습성¹¹⁾ 때문에 수분율의 감소가 적게 나타난 것으로 생각된다. 이것은 Tsukada 등의 연구에서 견 섬유에 이타콘산 무수물을 처리하였을 때 수분율의 변화가 없다¹²⁾는 보고와는

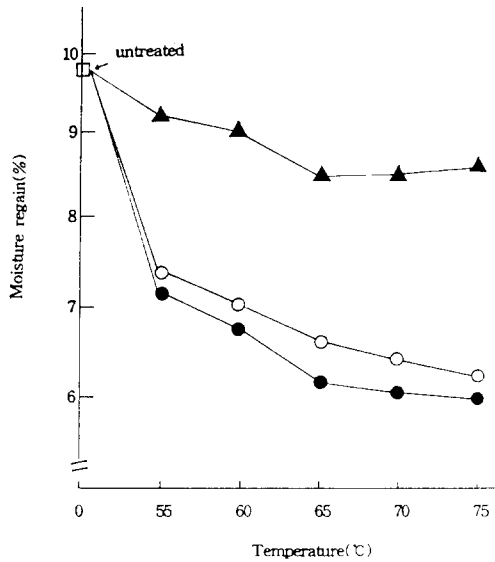


Fig. 1. Changes of Moisture regain of the wool keratin treated with 1mol/l solution of three acylating agents in DMF for 3 hours with treating temperature. ○ : succinic anhydride, ▲ : itaconic anhydride, ● : phthalic anhydride.

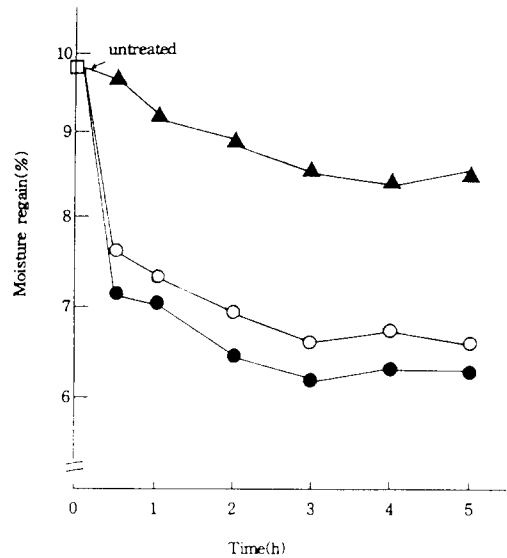


Fig. 3. Changes of Moisture regain of the wool keratin treated with 1mol/l solution of three acylating agents in DMF at 65°C with treating time. ○ : succinic anhydride, ▲ : itaconic anhydride, ● : phthalic anhydride.

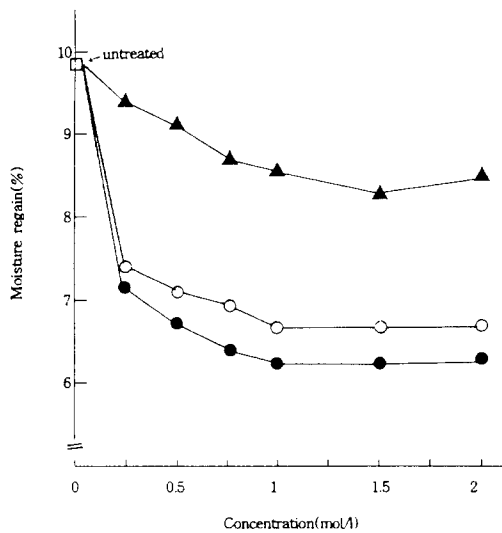


Fig. 2. Changes of Moisture regain of the wool keratin treated in DMF solution of three acylating agents at 65°C for 3 hours with concentration of reagents. ○ : succinic anhydride, ▲ : itaconic anhydride, ● : phthalic anhydride.

대조를 이루나, 양모섬유에 처리할 경우 약간의 수분율의 저하가 있다는 보고와는 잘 일치한다. PA의 경우, 전보¹⁾에서 아실함량이 가장 낮을때도 불구하고, 수분율의 감소가 큰 것은, PA의 분자량이 클 뿐만 아니라, 벌키 그룹인 벤젠고리가 케라틴 분자간의 공간을 많이 차지하기 때문에 일어난 현상이라 생각된다.

3.2 염착량

각 아실화제의 처리조건 변화에 따른 산성염료와 캐티온 염료의 염착량을 Fig. 4, 5 및 6에 나타내었다. 반응조건에 따라 대체로 산성염료에 의한 염착량은 감소하고, 캐티온 염료에 의한 염착량은 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 아실화에 따라 산성염료의 염착좌석인 -NH₂는 감소하고, 캐티온 염료의 염착좌석인 -COOH는 증가하기 때문이며, 특히 산성염료의 염착량 감소가 상대적으로 크게 나타난 것은 증가된 -COOH에 의한 산성염료에 대한 반발도 겹들여지기 때문이라 생각된다. 이것은 Tsukada^{7,10)} 등이 양모섬유에 지방족 2염기

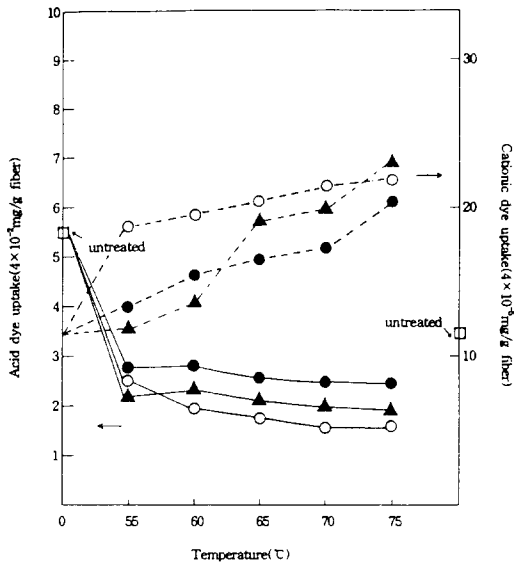


Fig. 4. Changes of Dye uptakes of the wool keratin treated with 1mol/l solution of three acylating agents in DMF for 3 hours with treating temperature.
○ : succinic anhydride, ▲ : itaconic anhydride, ● : phthalic anhydride,
— : acid dye, --- : cationic dye

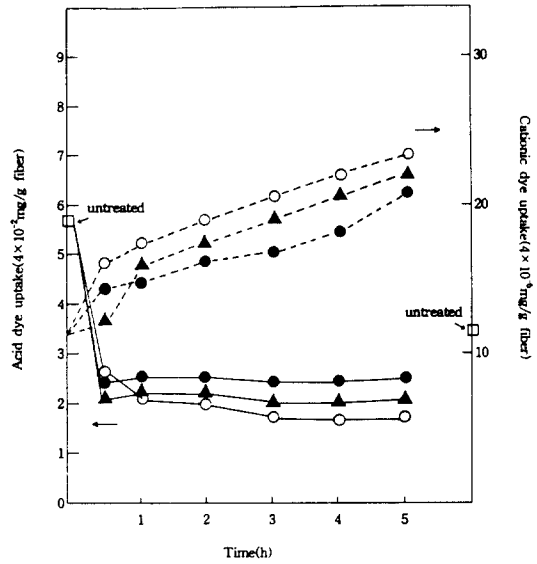


Fig. 6. Changes of Dye uptakes of the wool keratin treated with 1mol/l solution of three acylating agents in DMF at 65°C with treating time.
○ : succinic anhydride, ▲ : itaconic anhydride, ● : phthalic anhydride,
— : acid dye, --- : cationic dye

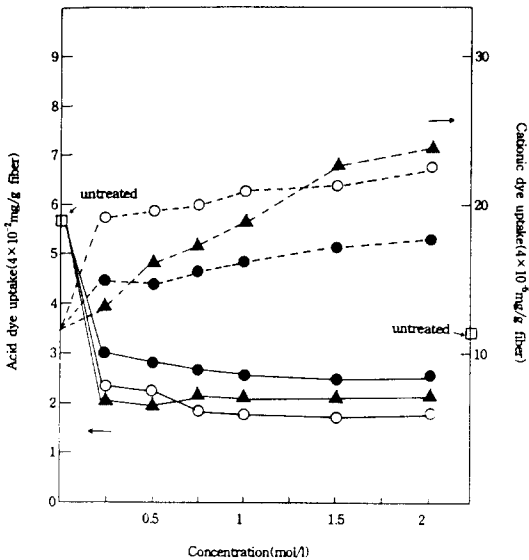


Fig. 5. Changes of Dye uptakes of the wool keratin treated in DMF solution of three acylating agents at 65°C for 3 hours with concentration of reagents.
○ : succinic anhydride, ▲ : itaconic anhydride, ● : phthalic anhydride,
— : acid dye, --- : cationic dye

산 무수물을, 견섬유에 방향족 2염기산 무수물을 처리한 후 산성염료와 캐티온 염료로 염색한 포지의 K/S값을 구한 결과 산성염료의 경우 K/S값이 현저하게 감소하고, 캐티온 염료의 경우 K/S값이 크게 증가한다는 보고와 일치한다. 여기서 캐티온 염료의 염착량이 꾸준히 증가하는 사실로 미루어 보아 본실험에서의 아실화는 가교의 형성보다는 자유카르복실기의 형성이 주로 이루어진다는 것을 알 수 있다.

따라서 아실화제별로 보면, 산성염료의 염착량은 전보⁹⁾의 아실함량과 반대로 PA>IA>SA의 순이고, 캐티온 염료의 염착량은 아실함량과 같은 SA>IA>PA의 순으로 나타났다. 다만 IA의 경우 캐티온 염료에 의한 염착량이 반응온도 및 농도가 큰 경우에 SA보다 오히려 크게 나타난 것은 IA에 포함된 2중 결합과 캐티온 염료간의 상호작용이 관여하기 때문인 것으로 추측된다.

3.3 산·알칼리 용해도

각 아실화제의 처리조건 변화에 따른 산·알칼

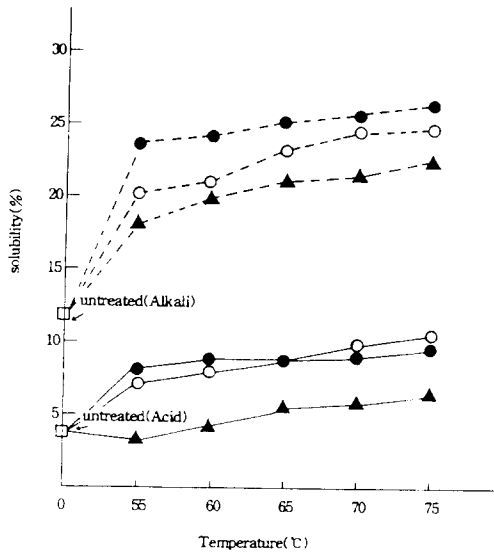


Fig. 7. Changes of Acid & Alkali solubility of the wool keratin treated with 1mol/l solution of three acylating agents in DMF for 3 hours with treating temperature. ○ : succinic anhydride, ▲ : itaconic anhydride, ● : phthalic anhydride, — : acid dye, --- : cationic dye

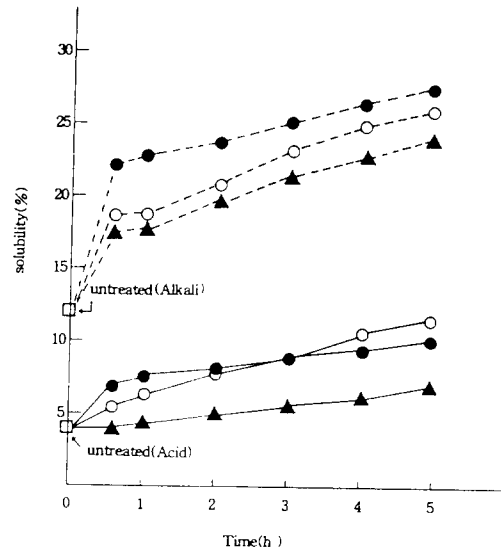


Fig. 9. Changes of Acid & Alkali solubility of the wool keratin treated with 1mol/l solution of three acylating agents in DMF at 65°C with treating time. ○ : succinic anhydride, ▲ : itaconic anhydride, ● : phthalic anhydride, — : acid dye, --- : cationic dye

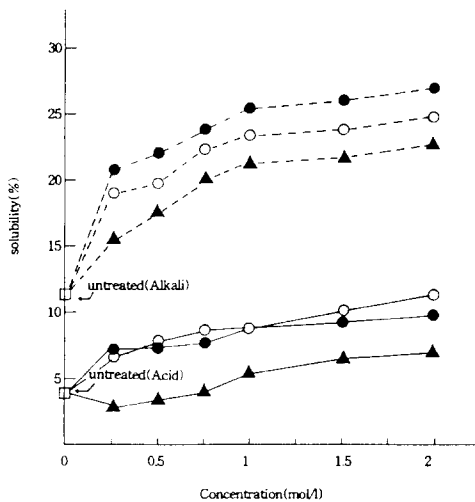


Fig. 8. Changes of Acid & Alkali solubility of the wool keratin treated in DMF solution of three acylating agents at 65°C for 3 hours with concentration of reagents. ○ : succinic anhydride, ▲ : itaconic anhydride, ● : phthalic anhydride, — : acid dye, --- : cationic dye

리 용해도 변화를 Fig. 7, 8 및 9에 나타내었다. 처리조건의 증가에 따라 산 및 알칼리 용해도가 전반적으로 증가하였다. 양모 섬유의 산 및 알칼리에 대한 용해도는 그 양상이 서로 다른 것으로 알려져 있다. 양모의 펩티드 사슬은 산·알칼리에 의해 가수분해는 받지만, 축쇄보다는 훨씬 안전하다. 그러나 양모의 아미노산 축쇄는 산에 대하여 안정하며 5N-HCl 수용액에 끓임으로서 트립토판이 모두 파괴된다^{14,15)}. 산에 대한 용해는 아실화에 의한 케라틴 분자간의 가교형성에 따라 용해도가 감소한다는 보고⁸⁾가 있었지만 본 실험에서는 아실화에 따라 오히려 증가하였다. 이것은 본 실험의 경우에는 전보⁹⁾에서도 언급하였듯이 아실화에 의하여 자유 카르복실기의 형성이 주로 일어나므로 가교에 의한 용해도 감소는 기대할 수 없는 반면, 수소결합을 형성하고 있던 아미노기가 감소함에 따라 결과적으로 수소결합이 감소하기 때문에 나타나는 현상이라 생각된다.

알칼리는 산보다 더욱 파괴력이 강하여 시스템 결합과 펩티드 결합을 분해시키며, 아르기닌, 히

스티딘, 세린도 파괴시킨다. 그러나 트립토판은 약알칼리에 대하여 안전하다¹⁶⁾. 본 실험에서 알칼리 용해도 측정을 위해 사용되었던 처리조건은 측쇄만의 분해를 전제¹⁷⁾로 하기 때문에, 아실화에 따른 알칼리 용해도의 증가는 알칼리에 의해 더욱 쉽게 분해되는 새로운 아미드 결합이 측쇄상에 형성되었기 때문이라 생각된다.

아실화제별로 보면, 아실함량이 가장 적었던 PA⁹⁾가 상대적으로 산·알칼리에 대한 용해도가 크게 나타났는데, 이것은 PA의 분자량이 상대적으로 커서 용출된 부분의 중량도 커지기 때문으로 생각된다.

3.4 표면상태

아실화제 처리에 따른 양모섬유의 표면손상 여부를 알아보기 위하여 미처리 시료 및 1mol농도의 각 아실화제 용액으로 65°C에서 3시간 처리한 시료의 주사전자 현미경(SEM)사진을 Fig.10에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 표면 스케일 손상이나, 기타 특이한 변화가 관찰되지 않는 것으로 보아 양모섬유의 표면은 손상을 받지 않는 것으로 여겨진다.

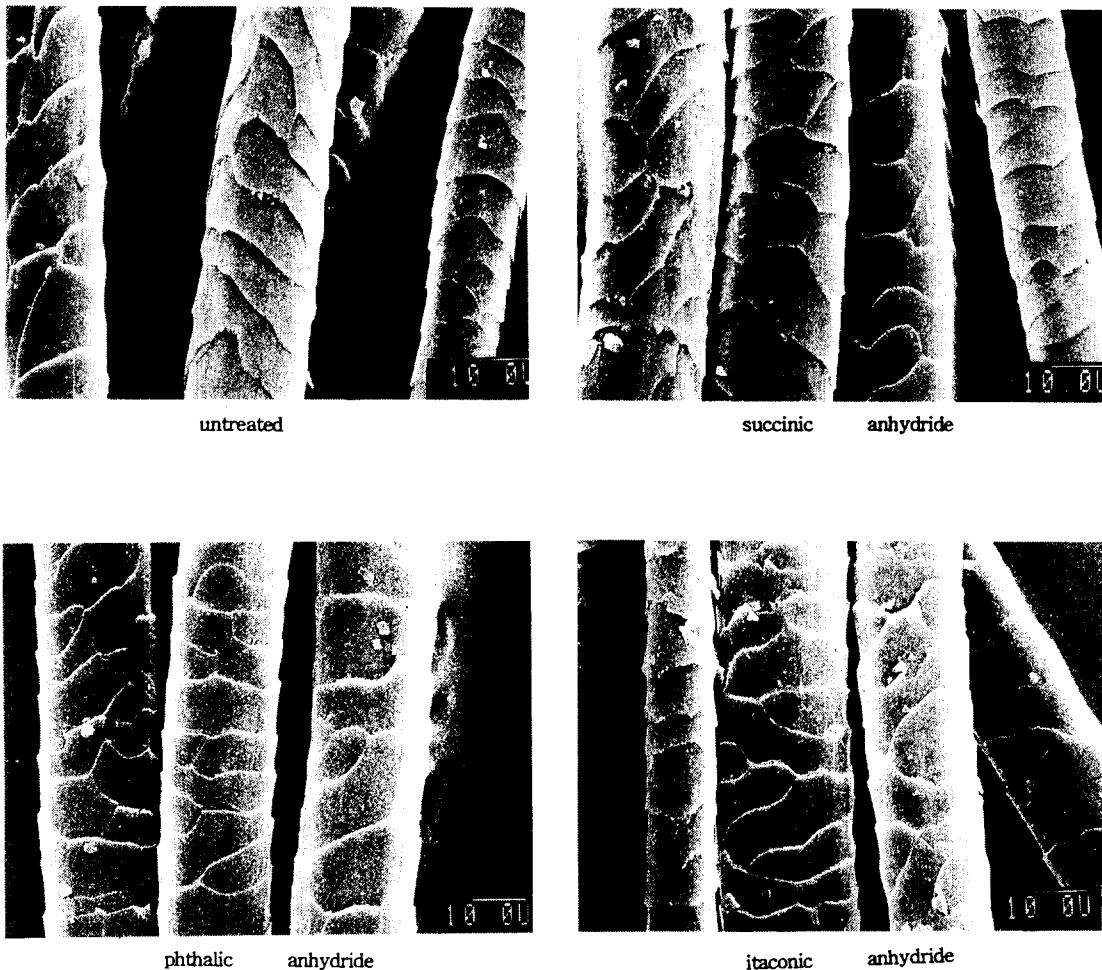


Fig. 10. Scanning electron micrographs of untreated wool fiber and wool fibers treated with 1 mol solution of 3 kinds of dibasic acid anhydrides at 65°C for 3 hours.

4. 결 론

화학적 구조가 서로 다른 3종류의 2염기산 무수물, 즉 두개의 카르복실기 사이에 포화지방족인 에틸렌기를 가진 숙신산 무수물(SA), 불포화지방족인 비닐기를 함께 가진 이타콘산 무수물(IA), 방향족인 페닐렌기를 가진 프탈산 무수물(PA)로 양모섬유를 아실화시켜, 구조적 특성에 따른 수분율, 염착량, 산·알칼리 용해도 및 표면상태를 비교 검토하였다.

1. 아실화에 의한 아미노기 감소와 카르복실기의 증가에 따라, 친수성의 감소에 따른 수분율 감소가 나타났으며, 그리고 산성염료의 염착량 감소 및 염기성 염료의 염착량 증가 현상이 나타났다. 다만 아실함량이 가장 낮았던 프탈산의 경우, 벤젠고리의 벌키성 때문에 케라틴 분자사이의 공간을 많이 차지하여 수분율이 오히려 감소하는 것으로 나타났다.

2. 산에 대한 용해도는 아실화에 따른 아미노기 감소에 기인한 수소결합의 감소에 따라 증가하였으며, 알칼리에 대한 용해도는 알칼리에 의해 더욱 쉽게 분해되는 아미드 그룹이 아실화에 의하여 축쇄에 새롭게 형성되었기 때문에 증가하였다. 그런데 프탈산의 경우는 그 자체의 높은 분자량 때문에 아실화 후의 산·알칼리 용해에 의하여 용출된 무게가 상대적으로 커서 용해도가 높게 나타났다.

3. 아실화에 의한 양모 표면 구조에는 아무런 손상이 없는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. P. Nayak, S. Lenka, and M. Mishra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 733(1981)
2. M. Liouni, C. Touloupis, N. Hadjiourtidis, S. Karvounis, and E. V. Marston, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 2199(1992)
3. B. N. Misra, P. S. Chandel, and Rameshdogra, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **16**, 1801(1978)
4. J. S. Shukla and S. C. Tiwari, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 733(1981)
5. G. Giri, P. K. Sahoo, and R. Samal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 471(1990)
6. Y. Tanaka and H. Shiozaki, *Sen-i Gakkaishi*, **38**, T491(1982)
7. M. Tsukada, H. Shiozaki and A. Konda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1213(1990)
8. M. Tsukada, Y. Goto, M. Romano, H. Ishikawa, and H. Shiozaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1477(1992)
9. E. J. Shin, C. H. Park, and S. C. Choi, *J. Kor. Dyers and Fin.*, **7**, No.1, 65 (1995)
10. 金相溶, 張東蒙, 崔榮燁, "纖維物理學", 半島出版社, p56(1990)
11. M. Windholz, "The Merk Index", 10th Ed., 5087. Merk & Co., N. J.(1983)
12. M. Tsukada, Y. Goto, G. Freddi, H. Shiozaki, and H. Ishikawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1719 (1992)
13. M. Tsukada, Y. Goto, G. Freddi, and H. Shiozaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1189(1992)
14. P. Alexander and R. F. Hudson, "Wool Its Chemistry and Physics", 2nd Ed., p288, Chapman and Hall, London(1963)
15. V. J. Elangovan and S. Saccubai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 2179(1992)
16. P. Alexander and R. F. Hudson, "Wool Its Chemistry and Physics", 2nd Ed., p291, Chapman and Hall, London(1963)
17. *ibid*, p293